

6

Abstract

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Mai 2003 (08.05.2003)

PCT

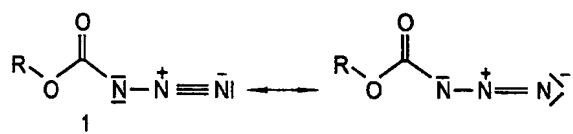
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/037791 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 31/02, C08K 7/24
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03501
- (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. September 2002 (18.09.2002)
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRABEC, Christoph [AT/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 19, 91052 Erlangen (DE). HIRSCH, Andreas [DE/DE]; Schlossweg 37, 91080 Rathsberg (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 53 316.0 29. Oktober 2001 (29.10.2001) DE
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

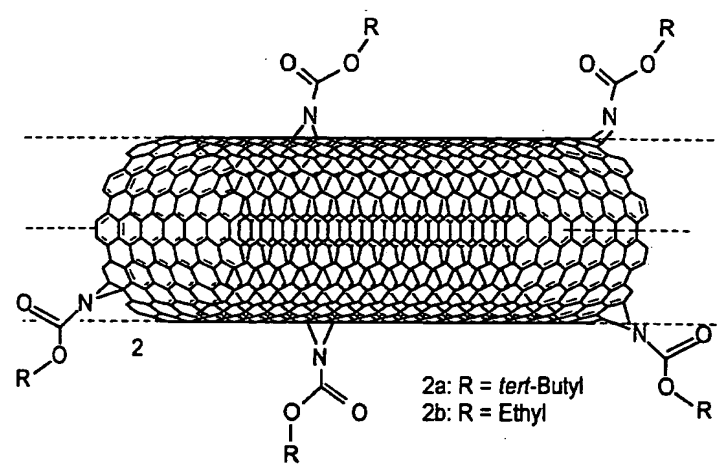
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DERIVATIZED NANOTUBES OR NANO-ONIONS, COMPOSITES WITH SAID COMPOUNDS, METHOD FOR PRODUCTION AND USES

(54) Bezeichnung: DERIVATISIERTE NANORÖHREN ODER NANOZWIEBELN, KOMPOSITE MIT DIESEN VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERWENDUNGEN



$-N_2$ | SWNTs
160°C
1a: R = *tert*-Butyl
1b: R = Ethyl



2a: R = *tert*-Butyl
2b: R = Ethyl

(57) Abstract: The invention relates to derivatized spherical allotropes, in particular nanotubes. Said spherical allotropes, in particular nanotubes, are derivatized by means of covalently bonded organic radicals.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft derivatisierte sphärische Allotrope, insbesondere Nanoröhren. Die sphärischen Allotrope, insbesondere die Nanoröhren, sind dabei durch kovalent gebundene organische Reste derivatisiert.

WO 03/037791 A1

BEST AVAILABLE COPY



(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

DERIVATISIERTE NANORÖHREN ODER NANOZWIEBELN, KOMPOSITE MIT DIESEN VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERWENDUNGEN

Beschreibung

Derivatisierte sphärische Allotrope, Komposite mit diesen Allotropen, Verfahren zur Herstellung und Verwendungen

5

Die Erfindung betrifft derivatisierte sphärische Allotrope, insbesondere durch kovalent gebundene organische Reste derivatisierte Nanoröhren und/oder -zwiebeln bzw. -onions.

- 10 Nanoröhren weisen eine Vielzahl einzigartiger elektronischer, optischer und mechanischer Eigenschaften auf. Einwandige Nanoröhren besitzen hohe Dehnungsfestigkeit und können je nach Durchmesser und Chiralität metallisch, halbleitend oder isolierend sein. Um diese Eigenschaften für nanotechnologische
- 15 Anwendungen ausnützen zu können, ist eine chemische Derivatisierung von Nanoröhren sinnvoll, weil dadurch deren Löslichkeit und Verarbeitbarkeit verbessert werden kann. Insbesondere besteht Bedarf an derivatisierten und/oder löslichen Nanoröhren, damit sie als Teil eines Phasengemisches in organischen Funktionspolymeren der Mikroelektronik eingesetzt werden können.
- 20

- Bislang sind nur fluorierte Nanoröhren bekannt. Zur Modifikation und Steuerung der chemischen, physikalischen, elektrischen und/oder optischen Eigenschaften dieser wichtigen Substanzklasse ist jedoch eine flexiblere chemische Derivatisierung der Nanoröhren erforderlich.
- 25

- Aufgabe der Erfindung ist es daher, chemisch derivatisierte sphärische Allotrope und/oder Komposite mit diesen Allotropen zur Verfügung zu stellen, sowie ein Verfahren zu schaffen, mit dem sphärische Allotrope derivatisiert werden können. Schließlich ist Aufgabe der Erfindung Verwendungen derivatisierter sphärischer Allotrope anzugeben.
- 30

35

Gegenstand der Erfindung sind daher sphärische Allotrope, die an den Seitenwänden durch kovalent gebundene Reste derivati-

siert sind, wobei die kovalent gebundenen Reste über ein Brückenatom gebunden sind, das ausgewählt ist aus der Gruppe folgende Elemente umfassend: Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silizium, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Pseudohalogen und/oder Wasserstoff. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Derivatisierung von sphärischen makromolekularen Allotropen, wobei die Allotrope vorgereinigt und aus einer Dispersion ausgefällt werden, bevor sie mit einer reaktiven organischen Verbindung zum derivatisierten Allotrop umgesetzt werden. Schließlich ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung derivatisierter sphärischer makromolekularer Allotrope und/oder Komposite daraus in der Elektronik, Nanoelektronik und/oder Mikroelektronik, sowie in Solarzellen, Photodetektoren, elektrischen Schaltungen, Elektroden für Displays und/oder Leuchtdioden.

Sphärische Allotrope wie Nanoröhren sind z.B. in Nature 1991, Vol. 354, Seiten 56 bis 58 beschrieben. Es gibt Silizium und Kohlenstoff-Nanoröhren.

Als reaktive Verbindung werden beispielsweise Radikale, Lewis-Säuren, Lewis-Basen, Carbene, insbesondere zur Selbstumpolung befähigte Carbene, Nitrene und/oder Verbindungen mit einem ungepaarten Valenzelektron eingesetzt.

Bevorzugt werden Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet. Insbesondere geeignet sind einwandige Nanoröhren (single wall nanotubes SWNTs), die entweder durch Lichtbogen-Entladung oder durch Laser-Verdampfung hergestellt werden können.

Zur Herstellung der derivatisierten SWNTs werden die so hergestellten SWNT-Rohmaterialien z. B. durch Zentrifugieren und/oder Mikrofiltration einer Dispersion in wässrigen Detergentienlösungen (Natrium-Laurylsulfat (SDS) bzw. Triton X 100®) vorgereinigt und mit Ethanol ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

3

Die durch Derivatisierung löslich gemachten Nanoröhren können zur Herstellung von Funktionspolymeren verwendet werden, deren optische, elektrische, mechanische etc...Eigenschaften durch diese Beimischung optimierbar sind. Die Funktionspolymere können schmelzbar, löslich oder fest sein.

Die derivatisierten Nanoröhren können aus der Lösung durch einen Auftragungsprozess wie spin coating, Aufschleudern, Räkeln etc. direkt zur Herstellung von elektronischen Bauelementen, wie z.B. Solarzellen, single electron Transistoren, Feld Effekt Transistoren oder weitere mehr herangezogen werden.

Die derivatisierten Nanoröhren können auch direkt zur Herstellung druckbarer Lösungen eingesetzt werden.

Durch die Wahl der angehängten Seitenkette kann man die Oberflächen-Eigenschaften der Nanoröhren so verändern, dass sich bevorzugte Wechselwirkungen mit geeigneten Substraten ergeben. Beispielsweise sei nur an Schwefel-funktionalisierte Nanoröhren gedacht, die mit Gold-Elektroden wechselwirken. Ähnliche Wechselwirkungen lassen sich zu anderen Metallelektroden, Oxiden und/oder Halbleitern herstellen.

Ein Transistor kann beispielsweise unter Verwendung eines löslichen Nanoröhren-Funktionspolymers als Halbleiter, Leiter oder Isolator hergestellt werden, wobei die Positionierung der Nanoröhre auf der Gold-Elektrode durch die adhäsive Wechselwirkung zwischen dem Schwefel-Atom, das kovalent an die Nanoröhre gebunden ist und der Gold-Elektrode erfolgt. Mit dieser Schwefel-Gold Anbindung kann beispielsweise der Kontaktwiderstand des Bauelements verbessert werden, indem man thermisch die Seitenkette wieder von der Nanoröhre abspaltet.

Nach einer Ausführungsform werden die SWNTs mit Nitrenen umgesetzt. Dies ist schematisch in Figur 1 dargestellt. Für diese Additionsreaktion werden die vorgereinigten SWNTs über

mehrere Stunden im Ultraschallbad in Tetrachlorethan (TCE) unter Stickstoffschutz redispersiert, auf 160 °C erhitzt und tropfenweise mit einem ca. 200-fachen Überschuss an Alkylazidoformiat **1a, b** als Nitrenvorläufer versetzt. Nach thermisch induzierter N₂-Abspaltung aus **1** werden nach Nitrenaddition die Alkoxycarbonylaziridino-SWNTs **2a, b** erhalten, die nach einiger Zeit ausflocken. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zentrifugieren und Waschen des unlöslichen Rückstandes mit Diethylether. Die derivatisierten SWNTs **2a, b** sind in DMSO löslich und lassen sich damit von unlöslichen Bestandteilen wie nicht umgesetzten SWNTs abtrennen.

Nach einer weiteren Ausführungsform werden die SWNTs mit einem Carben, insbesondere bevorzugt mit einem zur Selbstumpolung befähigten Carben umgesetzt. Dies ist in Figur 2 schematisch wiedergegeben. Für die Carbenaddition wurde das Dipyrido-imidazolyliden **4** gewählt, ein Prototyp der zu Selbstumpolung befähigten nukleophilen Carbene (cf. **4A/4B**). Der Addend **4** lässt sich in THF-Lösung leicht durch Deprotonierung des Dipyrido-imidazoliumsystems **3** erzeugen (Figur 2). Es konnte gezeigt werden, dass **4** wegen der besonderen Stabilität seines 14 π -Perimeters mit elektrophilen π -Systemen nicht unter Cyclopropanierung, sondern unter Ausbildung zwitterionischer 1:1-Addukte reagiert. Es ist anzunehmen, dass **4** wegen seiner hohen Nukleophilie besonders gut zur Seitenwandfunktionalisierung von SWNTs durch nukleophile Polyaddition geeignet sein sollte. Bei der Addition wird so pro Addend eine negative Ladung auf die Röhrenoberfläche übertragen, so dass mit der Veränderung des Ladungszustandes ein weiterer Parameter zur Modifizierung der Röhreneigenschaften zur Verfügung steht (Figur 2). Nach Filtration über Cellite unter Trockeneis/Aceton-Kühlung wird die Carbenlösung bei -60 °C in 200-fachem Überschuss zu einer SWNT-Dispersion in THF zugegeben. Nach Rühren bei -60 °C für 3 Stunden wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und das Reaktionsgemisch mit Ethanol verdünnt. Die ausgefallenen funktionalisierten Nanoröhren **5** werden abzentrifugiert und mit Ethanol gewaschen. Die ausrei-

chend derivatisierten Nanoröhren 5 lassen sich sehr gut in DMSO lösen, wobei eine dunkle Tinte erhalten wird. Dies ermöglicht eine Trennung von DMSO-unlöslichen nicht umgesetzten oder niedrig funktionalisierten SWNTs durch Zentrifugation.

5

Als Reaktion von SWNTs mit Radikalen wird hier als Beispiel die photoinduzierte Addition von perfluorierten Alkylradikalen beschrieben. Dafür werden im Lichtbogenverfahren hergestellte SWNTs in Gegenwart eines 200-fachen Überschusses an Heptadecafluorooctyliodid 6, gelöst in TCE, für vier Stunden mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe (150 W) belichtet (Figur 3). Die Aufarbeitung erfolgt durch Abdestillieren des Lösungsmittels und des gebildeten Iods.

15 Die hier vorgestellten Verfahren zur Herstellung und Verwendung, ausgeführt an Hand von Nanoröhren, lassen sich generell auf alle sphärischen, makromolekularen Allotropen von Kohlenstoff, wie z. B. Nanoröhren oder -onions, erweitern.

20 Ein prinzipielles Problem in der Chemie der Allotrope, insbesondere in der Nanoröhrenchemie stellt die Charakterisierung der Reaktionsprodukte dar. Bei den SWNTs handelt es sich immer um ein polydisperses Gemisch aus Röhren oder Bündel von Röhren verschiedener Länge, unterschiedlichem Durchmesser und
25 verschiedener Chiralität. Erschwerend kommt die undefinierte Verteilung der Addenden und deren Additionsmuster über die gesamte Zylinderwand hinzu. An den Stellen, an denen die Funktionalisierung erfolgt, wird das durchkonjugierte Doppelbindungssystem der Kohlenstoff-Zylinderflächen unterbrochen,
30 und es entstehen Defektstellen. Bei einer weitgehenden Funktionalisierung muss dies zwangsweise zur Änderung der Struktur führen und erlaubt damit eine Änderung der elektronischen, optischen und physikalischen Eigenschaften.

35 Im ^1H -NMR-Spektrum der kovalent gebundenen funktionellen Verbindung ist eine deutliche Hochfeld-Verschiebung zu erkennen. Die Verschiebung zeigt die Wechselwirkung zwischen den Adden-

den-Protonen und dem π -System der SWNTs. Eine Signalverbreiterung zeigt, dass die Addenden statistisch auf der Röhrenoberfläche verteilt sind.

- 5 Im Mikroskop kann man erkennen, dass die derivatisierten Röhren sich aus dem Bündel der Röhren herauslösen, denn nach erfolgter Addition liegen im wesentlichen nur noch einsträngige Nanoröhren vor.
- 10 Sowohl die Nitrenaddition als auch die Carbenaddition wurden jeweils mit durch Lichtbogenentladung und durch Laserverdampfung generiertem SWNT-Rohmaterial durchgeführt. Dabei ergab sich, dass Nanoröhren, die durch Laserverdampfung hergestellt (stabiler, weniger Defekte) wurden, für die unterschiedlichen
- 15 Funktionalisierungen wesentlich geeigneter waren.

Für die im Lichtbogen entstandenen Röhren hingegen konnte für den Fall der Nitrenaddition eine teilweise Zerstörung der Röhrenstruktur beobachtet werden.

- 20 Aus dem durchschnittlich geringeren Durchmesser resultiert eine stärkere Krümmung und eine größere Zahl von Defektstellen an der Seitenwand. Die Zahl der Defekte, Löcher und amorphen Bereiche der Röhrenwand bedingen eine höhere Reaktivität
- 25 der durch Lichtbogensynthese produzierten Röhren und beeinträchtigen die Stabilität des Röhrengerüsts. Zum anderen begünstigen die Defektstellen aber die Prozessierbarkeit des Lichtbogenmaterials. Mit dieser Methode dargestellte Kohlenstoff-Nanoröhren neigen weniger zur Bildung von größeren Bündeln aus mehr als 10 SWNTs und sind in wesentlich höheren
- 30 Konzentrationen in organischen Lösungsmitteln löslich. Daraus resultiert wiederum eine merkliche Verbesserung der Löslichkeit des funktionalisierten Materials, wobei für den Fall der perfluoralkyl-funktionalisierten SWNTs 7 die Löslichkeit der
- 35 Edukte und der Produkte vergleichbar waren.

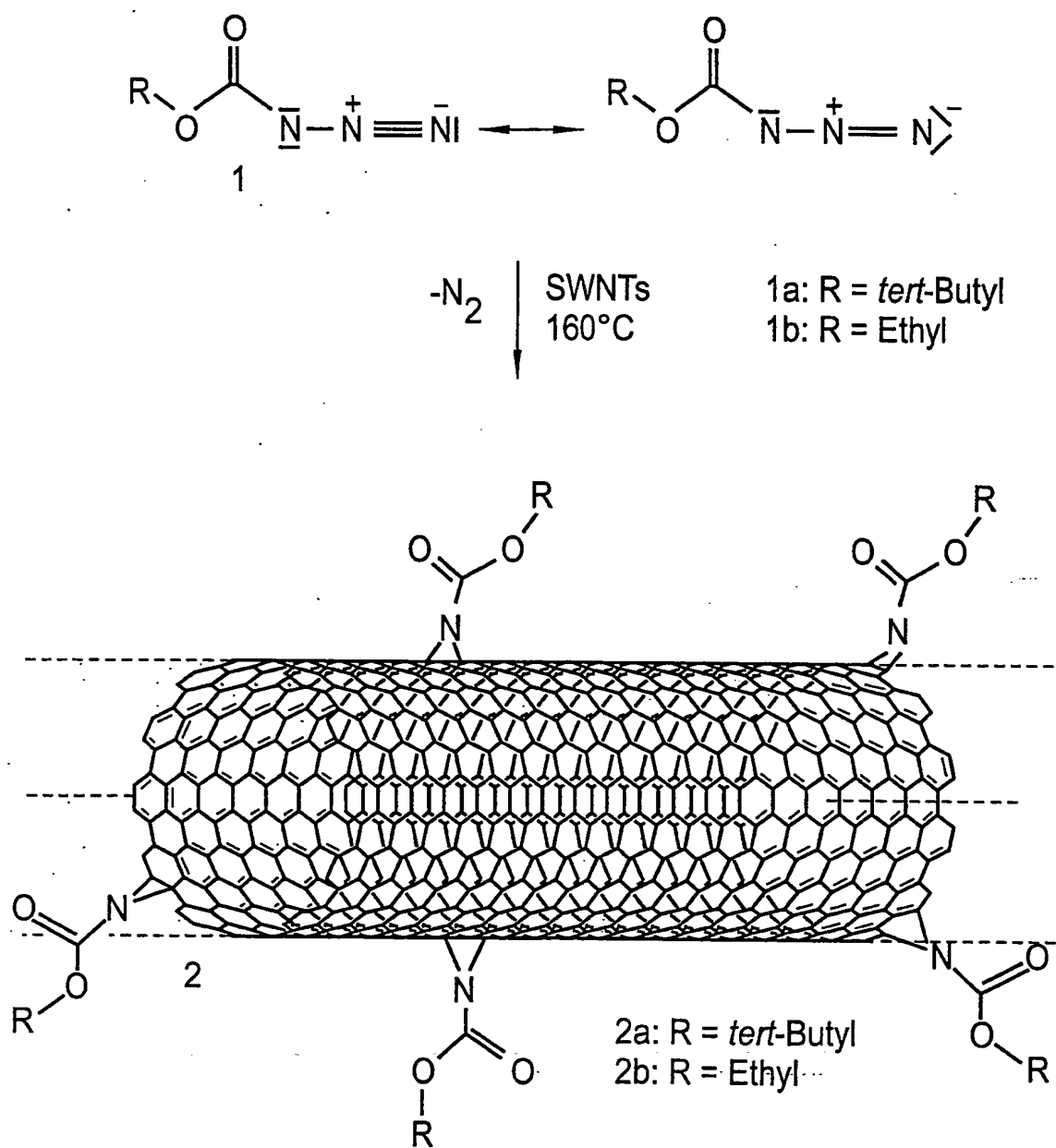
Mit der hier vorgestellten Methode zur Funktionalisierung der Seitenwände von Allotropen, insbesondere von Nanoröhren wird ein erster Weg aufgezeigt, der prinzipiell Zugang zu einer Vielzahl neuer Allotrop- und/oder Nanoröhrenderivate ermöglicht. Durch die Wahl geeigneter Addenden werden Allotrope/Nanoröhren zugänglich, die verbesserte Löslichkeit besitzen, leichter charakterisiert werden können und einfachere Prozessierbarkeit im Sinne technologischer Anwendungen aufweisen. Die Erfindung betrifft derivatisierte sphärische makromolekulare Allotrope. Die Allotrope sind dabei durch kovalent gebundene organische Reste derivatisiert.

Patentansprüche

1. Sphärisches Allotrop, das an den Seitenwänden durch kovalent gebundene Reste derivatisiert ist, wobei die kovalent gebundenen Reste über ein Brückenatom gebunden sind, das ausgewählt ist aus der Gruppe folgende Elemente umfassend Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silizium, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Pseudohalogen und/oder Wasserstoff.
2. Sphärisches Allotrop nach Anspruch 1, das eine Nanoröhre und/oder ein Nanozwiebel ist.
3. Sphärisches Allotrop nach Anspruch 2, das eine Kohlenstoff-Nanoröhre, eine einwandige Nanoröhre, eine durch Lichtbogen-Entladung und/oder eine durch Laserdampf hergestellte Nanoröhre ist.
4. Verfahren zur Derivatisierung eines sphärischen Allotrops, wobei das Allotrop vorgereinigt und aus einer Dispersion ausgefällt wird, bevor es mit einer reaktiven organischen Verbindung zu dem derivatisierten Allotrop umgesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei als reaktive organische Verbindung eine Verbindung aus der Gruppe folgende Verbindungen umfassend ausgewählt wird: Radikale, Lewis-Säuren, Lewis-Basen, Carbene, insbesondere zur Selbstumpolung befähigte Carbene, Nitrene und/oder Verbindungen mit einem ungepaarten Valenzelektron.
6. Komposite, die derivatisierte sphärische Allotrope umfassen.
7. Verwendung derivatisierter sphärischer Allotrope und/oder Komposite, die diese Allotrope umfassen, in der Elektronik, Mikroelektronik und/oder Nanoelektronik, sowie in Solarzellen, Photodetektoren, elektrischen Schaltungen, Elektroden für Displays, und/oder Licht emittierenden Elementen.

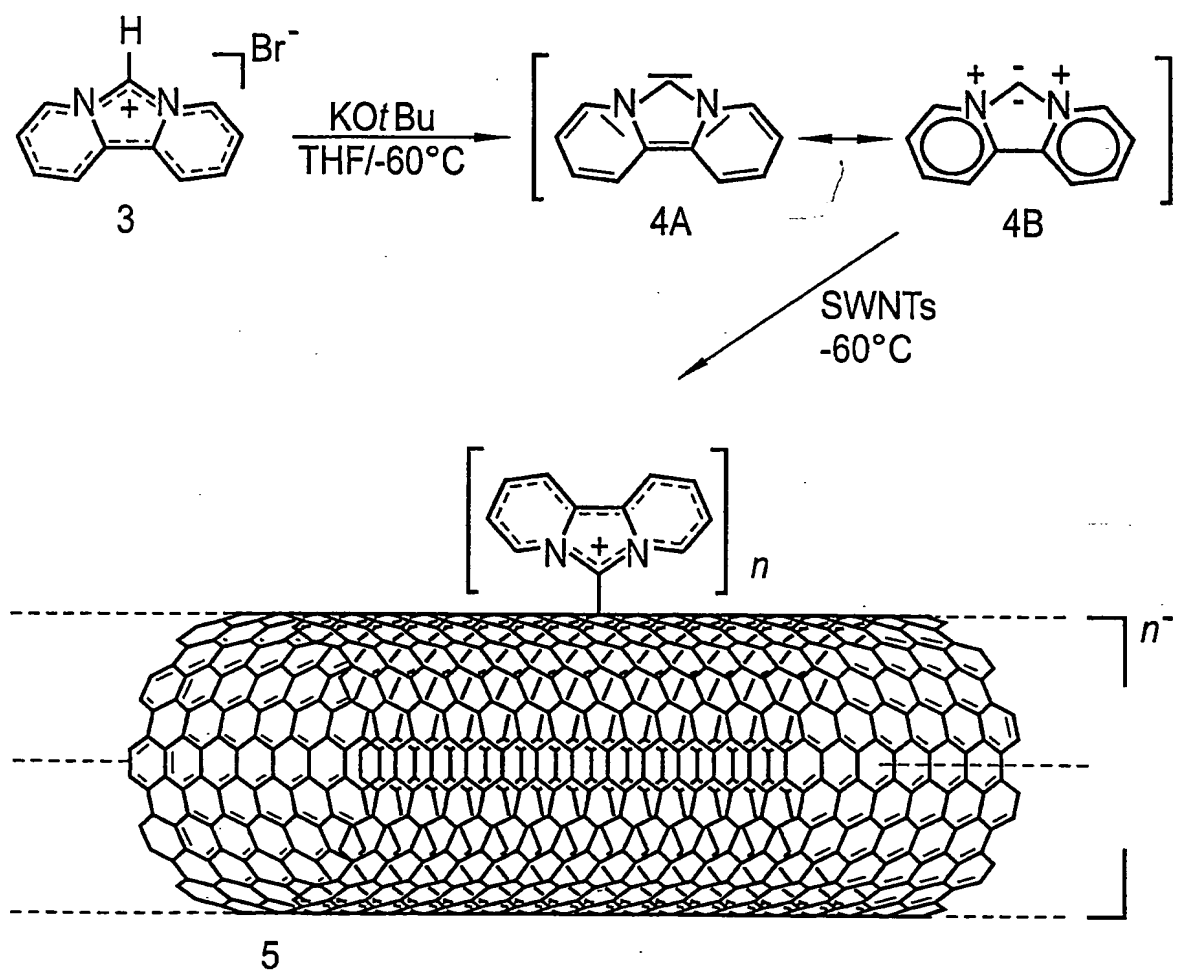
1/3

FIG 1



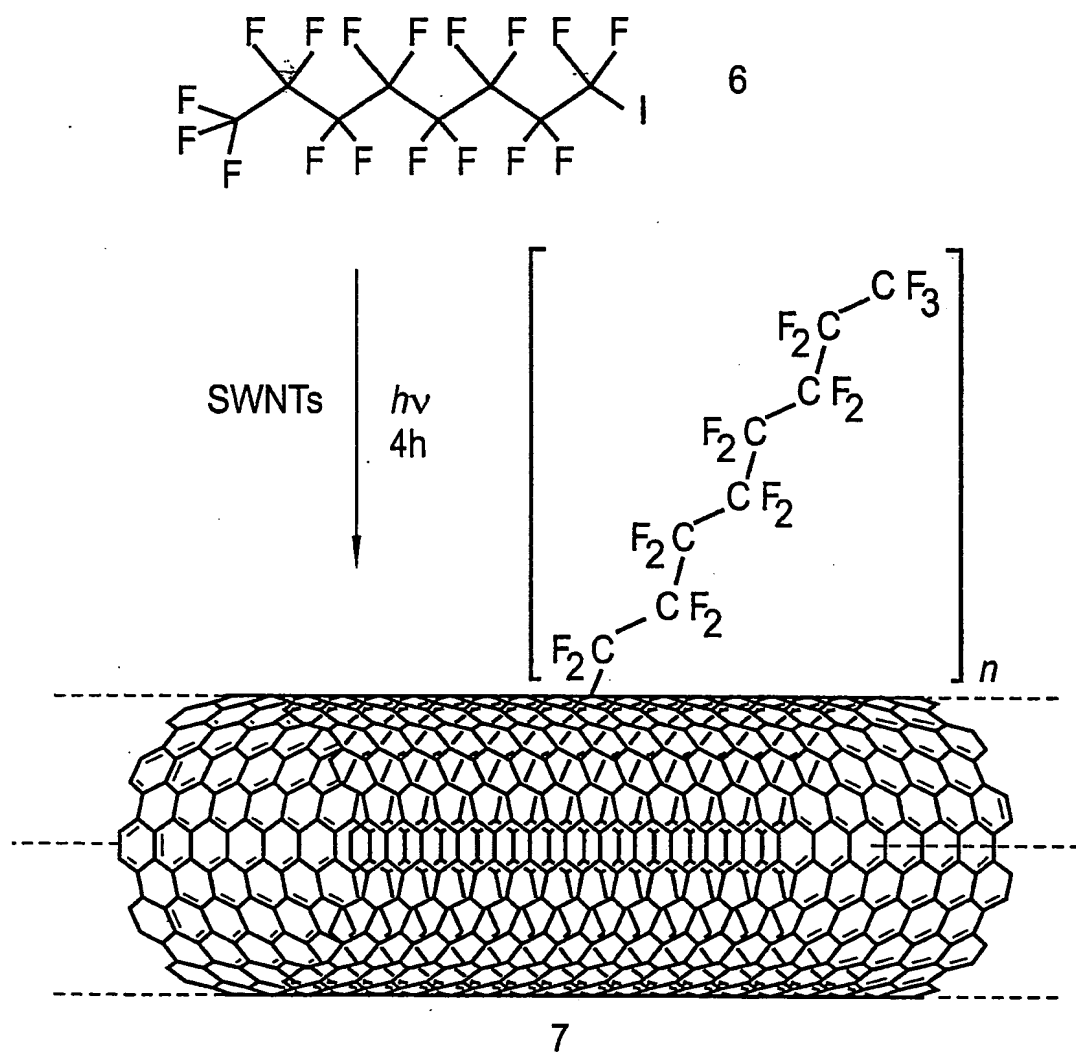
2/3

FIG 2



3/3

FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/03501A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/02 C08K7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	M. HOLZINGER ET AL: "Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes" ANGEW. CHEM. INT. ED., vol. 40, no. 21, 31 October 2001 (2001-10-31), pages 4002-4005, XP002231325 the whole document	1-7
X	HOLZINGER, MICHAEL ET AL: "Exohedral sidewall reactions of single walled carbon nanotubes", AIP CONFERENCE PROCEEDINGS (2001), 591(ELECTRONIC PROPERTIES OF MOLECULAR NANOSTRUCTURES), 337-340 XP001097299 the whole document	1-7
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2003

Date of mailing of the international search report

04/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marucci, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/03501

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>TIANO THOMAS ET AL: "Functionalization of single-wall nanotubes for improved structural composites" CA, XP002186150 the whole document</p>	1-3,6,7
X	<p>US 2001/031900 A1 (SMALLEY RICHARD E ET AL) 18 October 2001 (2001-10-18) paragraphs '0050!', '0051!', '0065!'-'0073!; example 3</p>	1-7
X	<p>SUN Y-P ET AL: "SOLUBLE DENDRON-FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES: PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND PROPERTIES" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 13, no. 9, September 2001 (2001-09), pages 2864-2869, XP001075180 ISSN: 0897-4756 the whole document</p>	1-5
X	<p>HAMON M A ET AL: "DISSOLUTION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 10, 9 July 1999 (1999-07-09), pages 834-840, XP000865122 ISSN: 0935-9648 the whole document</p>	1-5
X	<p>US 2001/016608 A1 (HADDON ROBERT C ET AL) 23 August 2001 (2001-08-23) paragraphs '0003!'-'0010!', '0018!</p>	1-3,6,7
X	<p>SMITH A B ET AL: "Nitrene Additions to '60!Fullerene Do Not Generate '6,5! Aziridines" TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 52, no. 14, 1 April 1996 (1996-04-01), pages 5257-5262, XP004104276 ISSN: 0040-4020 the whole document</p>	1,4-7
A	<p>CHEN, Y. ET AL: "Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material" JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH (1998), 13(9), 2423-2431 , XP001083734 the whole document</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/03501

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001031900 A1	18-10-2001	AU 6044599 A	10-04-2000
		CA 2344577 A1	30-03-2000
		CN 1383418 T	04-12-2002
		EP 1112224 A1	04-07-2001
		JP 2002526360 T	20-08-2002
		WO 0017101 A1	30-03-2000
		US 2002110513 A1	15-08-2002
		US 2002086124 A1	04-07-2002
		US 2001041160 A1	15-11-2001
		US 2002004028 A1	10-01-2002
US 2001016608 A1	23-08-2001	US 6187823 B1	13-02-2001
		US 6368569 B1	09-04-2002
		US 6331262 B1	18-12-2001
		US 2001010809 A1	02-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/03501

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B31/02 C08K7/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	M. HOLZINGER ET AL: "Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes" ANGEW. CHEM. INT. ED., Bd. 40, Nr. 21, 31. Oktober 2001 (2001-10-31), Seiten 4002-4005, XP002231325 das ganze Dokument	1-7
X	HOLZINGER, MICHAEL ET AL: "Exohedral sidewall reactions of single walled carbon nanotubes", AIP CONFERENCE PROCEEDINGS (2001), 591(ELECTRONIC PROPERTIES OF MOLECULAR NANOSTRUCTURES), 337-340 XP001097299 das ganze Dokument	1-7

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/03/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marucci, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I funktionales Aktenzeichen

PCT/DE 02/03501

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>TIANO THOMAS ET AL: "Functionalization of single-wall nanotubes for improved structural composites"</p> <p>CA, XP002186150 das ganze Dokument</p>	1-3,6,7
X	<p>US 2001/031900 A1 (SMALLEY RICHARD E ET AL) 18. Oktober 2001 (2001-10-18)</p> <p>Absätze '0050!,'0051!,'0065!-'0073!; Beispiel 3</p>	1-7
X	<p>SUN Y-P ET AL: "SOLUBLE DENDRON-FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES: PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND PROPERTIES"</p> <p>CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, Bd. 13, Nr. 9, September 2001 (2001-09), Seiten 2864-2869, XP001075180 ISSN: 0897-4756 das ganze Dokument</p>	1-5
X	<p>HAMON M A ET AL: "DISSOLUTION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES"</p> <p>ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 11, Nr. 10, 9. Juli 1999 (1999-07-09), Seiten 834-840, XP000865122 ISSN: 0935-9648 das ganze Dokument</p>	1-5
X	<p>US 2001/016608 A1 (HADDON ROBERT C ET AL) 23. August 2001 (2001-08-23)</p> <p>Absätze '0003!-'0010!,'0018!</p>	1-3,6,7
X	<p>SMITH A B ET AL: "Nitrene Additions to '60!Fullerene Do Not Generate '6,5! Aziridines"</p> <p>TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 52, Nr. 14, 1. April 1996 (1996-04-01), Seiten 5257-5262, XP004104276 ISSN: 0040-4020 das ganze Dokument</p>	1,4-7
A	<p>CHEN, Y. ET AL: "Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material"</p> <p>JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH (1998), 13(9), 2423-2431 , XP001083734 das ganze Dokument</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

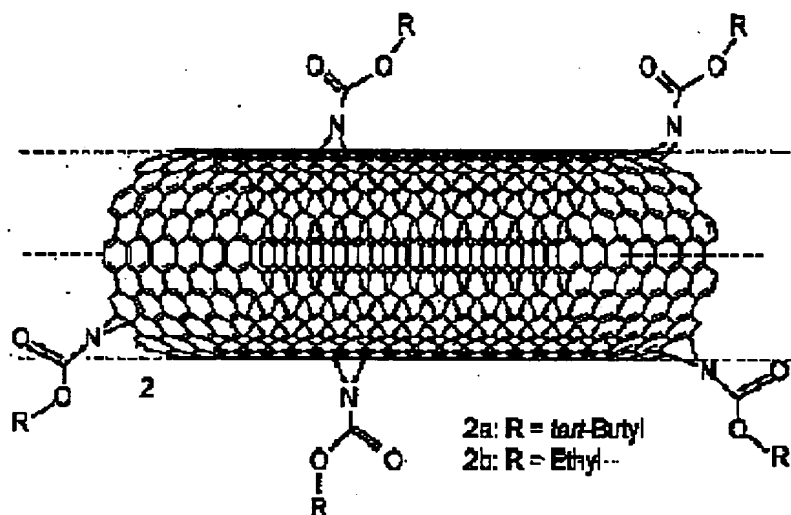
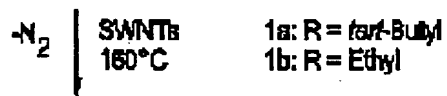
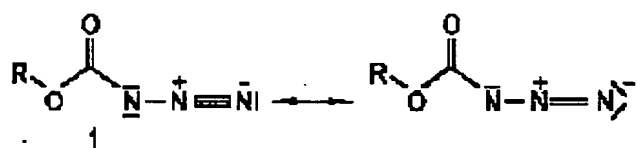
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/03501

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001031900 A1	18-10-2001	AU 6044599 A	10-04-2000
		CA 2344577 A1	30-03-2000
		CN 1383418 T	04-12-2002
		EP 1112224 A1	04-07-2001
		JP 2002526360 T	20-08-2002
		WO 0017101 A1	30-03-2000
		US 2002110513 A1	15-08-2002
		US 2002086124 A1	04-07-2002
		US 2001041160 A1	15-11-2001
		US 2002004028 A1	10-01-2002
US 2001016608 A1	23-08-2001	US 6187823 B1	13-02-2001
		US 6368569 B1	09-04-2002
		US 6331262 B1	18-12-2001
		US 2001010809 A1	02-08-2001

AN: PAT 2003-493200
TI: Derivatized spherical allotrope, e.g. nanotube, nano-onion or composite, used in electronics, solar cell, photo-detector, display electrode or light-emitting element, has group attached to side wall by covalent bond and bridging atom
PN: WO2003037791-A1
PD: 08.05.2003
AB: NOVELTY - Spherical allotrope is derivatized by groups attached to the side wall by covalent bonds via a bridging atom selected from nitrogen, carbon, sulfur, phosphorus, silicon, oxygen, chlorine, bromine, iodine, pseudohalogen and/or hydrogen. DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (1) Process for derivatization of a spherical allotrope by pre-purification and precipitation from a dispersion before reaction with a reactive organic compound; (2) Composites comprising the derivatized spherical allotropes. ; USE - The derivatized spherical allotropes and/or composites are used in electronics, microelectronics and/or nanoelectronics and in solar cells, photo-detectors, electrical circuits, electrodes for displays and/or light-emitting elements (all claimed). They can be used in the production of fusible, soluble or solid functional polymers to optimize the optical, electrical and mechanical properties etc. ADVANTAGE - The range of derivatized nanotubes is extended and their solubility and processing properties can be improved. The products are suitable for printing or coating from solution, e. g. spin coating or spreading, in the production of electronic devices, e.g. solar cells, single electron transistors or field effect transistors. The surface properties can be changed by selecting suitable side chains so that they interact with suitable substrates, e.g. sulfur-functionalized nanotubes interact with gold electrodes. Interactions with other metal electrodes, oxides and semiconductors are also possible. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows the reaction described in the example.
PA: (SIEI) SIEMENS AG;
IN: BRABEC C; HIRSCH A;
FA: WO2003037791-A1 08.05.2003;
CO: AT; BE; BG; CH; CY; CZ; DE; DK; EE; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; JP; LU; MC; NL; PT; SE; SK; TR; US; WO;
DN: JP; US;
DR: AT; BE; BG; CH; CY; CZ; DE; DK; EE; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE; SK; TR;
IC: C01B-031/02; C08K-007/24;
MC: E05-U01; L03-E05B; L04-E03; L04-E05; U11-A08B; U11-C01J6; U11-C18B4; U12-A02A3; U12-B03F2;
DC: E36; L03; U11; U12;
FN: 2003493200.gif
PR: DE1053316 29.10.2001;
FP: 08.05.2003
UP: 23.01.2004



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.